

AROMATIC POLYSULFONE HOLLOW YARN MEMBRANE AND ITS MANUFACTURE

AROMATIC POLYSULFONE HOLLOW YARN MEMBRANE AND ITS MANUFACTURE

Patent Number: JP1210003

Publication date: 1989-08-23

Inventor(s): NAKAMURA HIROYUKI; others: 03

Applicant(s): DAICEL CHEM IND LTD

Requested Patent: JP1210003

Application Number: JP19880035592 19880218

Priority Number(s):

IPC Classification: B01D13/04 ; B01D13/00 ; D01F6/76

EC Classification:

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To manufacture an ultrafiltration membrane of high permeability and with little generation of fine particles from the inner surfaces of hollow yarns by including a given volume or more of water in inner solidifying liquid discharged out of a nozzle together with spinning raw liquid.

CONSTITUTION: Spinning raw liquid prepared by a solvent such as aromatic polysulfone, N-methyl-2-pyrrolidone or the like or an additive such as polyethylene glycol or the like is discharged from a tube-in orifice type nozzle into water and hollow yarns are spinned. At that time, as inner solidifying liquid, a mixture of 25wt.% or more of water and a water-soluble polyethylene glycol or the like which is a nonsolvent for polysulfone are used. Thus, an aromatic polysulfone hollow yarn membrane of $600\text{l/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kg/cm}^2$ or more of permeation speed at the outer surface area standard and with 10 fine particles generated from the inner surface or less in $1\text{ml}\lambda$ of permeating water is manufactured. Said hollow yarn membrane is used for external pressure type total amount filtration.

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-210003

⑬ Int. Cl.

B 01 D 13/04
13/00
D 01 F 6/76

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月23日

N-7824-4D
E-8014-4D
D-6791-4L審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 芳香族ポリスルホン中空糸膜ならびにその製造法

⑯ 特 願 昭63-35592

⑰ 出 願 昭63(1988)2月18日

⑮ 発明者 中村 浩之 兵庫県姫路市余部区上余部500
 ⑮ 発明者 石井 清 兵庫県姫路市余部区上余部500
 ⑮ 発明者 小島 昭男 兵庫県姫路市網干区新在家940
 ⑮ 発明者 駒田 肇 兵庫県姫路市余部区上余部500
 ⑮ 出願人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地

明細書

1. 発明の名称

芳香族ポリスルホン中空糸膜ならびにその
製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 片端面を封止した中空糸の外側表面に液体
を供給し、開放された一方の端面の中空部分
より透過液を取り出す外圧式全量沪過に用い
る中空糸膜において、透水速度が外表面積基
準で $600 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kg/cm}^2$ 以上であり、かつ
内表面から発生する微粒子が透過水1ml
中に10個以下であることを特徴とする芳香
族ポリスルホン中空糸膜。

(2) 芳香族ポリスルホン紡糸原液をチューブイ
ンオリフィス型ノズルより、凝固浴中へ吐出
する乾湿式または湿式紡糸において、内部凝
固液として、25重量%以上の水と水溶性の
ポリスルホン非溶剤との混合液を用いること
を特徴とする芳香族ポリスルホン中空糸膜の
製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、芳香族ポリスルホン中空糸膜ならび
にその製造法に關し、さらに詳細には透水性が高
く、かつ微粒子発生がきわめて少ないポリスルホ
ン中空糸膜ならびにその製造法に関する。

(従来技術)

エンジニアリングプラスチックとして知られて
いる芳香族ポリスルホンは、機械的特性、耐熱性
に優れないと同時に耐薬品性にも優れないと
ころから家庭用品を始めとして医療機器分野を含
む精密部品分野にも広く使用されている。

このような芳香族ポリスルホンは、中空糸への
紡糸が容易であるため、気体、液体分離用の中空
糸分離膜として使用することができる。特に、高
温度、強酸性又は強アルカリ性条件下における限
外沪過膜として極めて有用である。

このような芳香族ポリスルホン中空糸分離膜を
製造する方法としては、例えば特開昭54-145379、
56-152704、58-8504、58-132112、58-156018、59

-58040、59-58042、59-62311、59-189902、60-172312、60-222112、61-11110、61-28409、61-42307、61-93801に記載されている方法が知られている。上記方法は、芳香族ポリスルホン樹脂を、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジオキサン(DOX)、テトラメチル尿素(TMU)等の有機溶媒に溶解して紡糸用原液を調製し、該原液を内部凝固液とともに二重環状ノズルから水溶性の浴中に吐出させて、微細な多孔質構造の中空糸状の分離膜を得るものである。

この中空糸状限外沪過膜は、電子工業や医療に用いられる超純水の製造にも実用化され始めている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記のような製造方法で得られた芳香族ポリスルホン中空糸膜は、一般に、透水速度が低く、高透水性が要求される限外沪過膜としては問題があった。

分画分子量および機械的強度を損なわずに、高

式全量沪過における透水速度が外表面積基準で $600 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kg/cm}^2$ 以上である。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記課題を解決すべく観察検討、研究した結果、紡糸原液と共にノズルより吐出される内部凝固液中に一定量以上の水を含有させることにより、中空糸内表面からの微粒子の発生をおさえることに成功した。

即ち、本発明は、次の通りである。

(1) 片端面を封止した中空糸の外側表面に液体を供給し、開放された一方の端面の中空部分より透過液を取り出す外圧式全量沪過に用いる中空糸膜において、透水速度が外表面積基準で $600 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kg/cm}^2$ 以上であり、かつ内表面から発生する微粒子が透過水1ml中に10個以下であることを特徴とする芳香族ポリスルホン中空糸膜。

(2) 芳香族ポリスルホン紡糸原液をチューブインオリフィス型ノズルより、凝固浴中へ吐出する乾湿式または湿式紡糸において、内部凝

透水性を実現する手段の一つとして、紡糸原液をチューブインオリフィス型ノズルより凝固浴中へ吐出させる湿式または乾湿式紡糸において内部凝固液を変える試みがなされており、一般に水またはポリマーを溶解しない非溶剤およびその混合物が内部凝固液として用いることができ、またこれにポリマーを溶解する溶剤あるいは各種添加剤等を加えた凝固液も用いることができる。

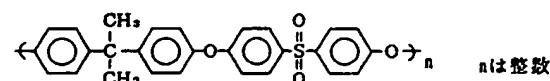
ところが、凝固液は、中空糸内表面の構造に直接影響し、凝固液の種類、組成によっては、たとえ透水速度は十分であっても、糸内表面から微粒子が発生し、その結果、超純水の製造に使用する限外沪過膜のように僅かな微粒子の発生でも問題となる精密電子工業分野等には使用できない。

そこで本発明は、限外沪過膜に要求される透水性を満たすと同時に、直径 $0.1 \mu \text{m}$ 以上の微粒子の発生源とならない中空糸膜を得ることを目的とする。

本発明における要求される透水性とは、分画分子量が10万程度の限外沪過を行う場合に、外圧

固液として、25重量%以上の水と水溶性のポリスルホン非溶剤との混合液を用いることを特徴とする芳香族ポリスルホン中空糸膜の製造法。

本発明において、芳香族ポリスルホンとは下記の構造式で表わされる芳香族ポリスルホン又はその誘導体を示す。



紡糸原液組成は、均一に溶解した状態を保てる限り、特に制限はなく、上記芳香族ポリスルホンとこれを溶解する溶剤、あるいはさらに溶解しない非溶剤、もしくは各種の添加剤等より調製された原液を用いることができる。

上記芳香族ポリスルホンを溶解する溶剤としては、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素が一般に用いられる。

又、上記芳香族ポリスルホンを溶解しない非溶剤及び添加剤としては、ジオキサン、テトラヒド

ロフラン等の環状エーテル、アセトン、メチルエチルケトン等の低級脂肪族ケトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコール、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級脂肪族アルコール、ジメチルスルホキシド、水等が一般に用いられるが、これ以外にも、脂肪族エーテル、カルボン酸、アミン等の有機化合物や有機あるいは無機の各種塩類を用いることもできる。

紡糸原液中のポリマー濃度は5～35重量%が好ましいが、10～30重量%が特に好ましい。原液中のポリマー濃度が5重量%未満になると得られる中空糸膜の機械的強度が著しく低下するため好ましくなく、また、一方、35重量%を超えると、溶液粘度が上昇するため取り扱いが困難になると同時に、得られる中空糸膜の透水速度が低下するため好ましくない。

本発明の方法に従えば、上記のようにして調製された紡糸原液をチューブインオリフィス型ノズ

内部凝固液中の水以外の成分として芳香族ポリスルホンを溶解する溶剤を用いると、ノズルより吐出された紡糸原液の内表面部分の凝固速度が低下し、微粒子が発生し易くなるので好ましくない。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されない。なお、以下の実施例および比較例中、得られた中空糸を用いて有効膜面積2.4m²の外圧式全量沪過モジュールを作成し、微粒子評価を行ったがその方法は次の通りである。

微粒子評価法：

5%過酸化水素水を25℃でモジュール内に2時間充填後、超純水を500l/hで供給し、60分通水後、透過水中に存在する直径0.1μm以上の微粒子数をPC-1000パーティクルカウンター(東レ(株)製)で計測する。

実施例1

芳香族ポリスルホン(UCC社製、ユーデルボリサルホンP-1700)2.0重量部、溶剤であ

るを使用して水溶液中へ吐出させるが、この際用いる内部凝固液中に含まれる水の量が本発明で極めて重要な点である。本発明の1つの目的である直径0.1μm以上の粒子の発生源とならない中空糸を得るために、内部凝固液中に25重量%以上の水を含む必要があり、特に30重量%以上含むことが好ましい。内部凝固液中の水濃度が25重量%未満になると、紡糸原液が内部凝固液と接触して内表面を形成するまでの時間が長く必要であるため、遅早く凝固した微小なポリマーの粒子がマトリックスから離れ易く、微粒子発生の原因となると考えられる。

内部凝固液中の水以外の成分としては、水溶性の芳香族ポリスルホン非溶剤を用いることができ、例えば、非溶剤および添加剤として前記した環状エーテル、低級脂肪族ケトン、脂肪族多価アルコール、低級脂肪族アルコール、ジメチルスルホキシドその他の芳香族ポリスルホンを溶解しない液体が一般に使用されるが、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコールが最も好ましい。

るN-メチル-2-ピロリドン30重量部、2-ピロリドン30重量部、および添加剤として平均分子量200のポリエチレングリコール(PEG 200)、三洋化成(株)製)20重量部から均一に調製された紡糸原液をチューブインオリフィス型ノズルより水中へ吐出して中空糸を紡糸した。内部凝固液として75%ポリエチレングリコール(PEG 200)水溶液を用い、空中走行距離10cm、外部凝固液は60℃の温水を用いて20m/minで紡糸した。次いで、得られた中空糸を完全に脱溶剤ができるまで60℃の温水で洗浄した。

得られた中空糸の外圧式全量沪過における純水透水速度は外表面積基準で650l/m²·h·kg/cm²であり、コンアルブミン(タンパク:分子量87000)透過率は8.8%であった。さらにこの中空糸でモジュールを製作し、透過水中の微粒子数を測定したところ、5個/ml以下であった。

実施例2

芳香族ポリスルホン(UCC社製、ユーデルボリサルホンP-1700)2.0重量部、溶剤であるN-

メチル-2-ビロリドン40重量部、2-ビロリドン20重量部、および添加剤として平均分子量1000のポリエチレングリコール(PEG 1000)20重量部から均一な紡糸原液を調製した。この紡糸原液を使用して内部凝固液として70%ポリエチレングリコール(PEG 200)水溶液を用いた以外は、実施例1と同じ紡糸条件で中空糸を紡糸した。

得られた中空糸の透水速度は750 l/m²·h·kg/cm²、コンアルブミン透過率は9.7%であった。さらに、この中空糸を用いてモジュールを作成し、透過水中の微粒子数を測定したところ、2個/m以下であった。

比較例1

内部凝固液として80%ポリエチレングリコール(PEG 200)水溶液を用いた以外は、実施例1と同じ原液を調製し、同じ条件で中空糸の紡糸を行った。

得られた中空糸の透水速度は720 l/m²·h·kg/cm²、コンアルブミン透過率は8.5%であつ

た。さらに、この中空糸を用いてモジュールを作成し、5%過酸化水素水充填後の透過水中の微粒子数を測定したところおよそ200個/m²であった。

(発明の効果)

以上、説明してきたように本発明の製造法により得られた芳香族ポリスルホン中空糸膜は、極めて高い透水性を有すると同時に、透過水中に微粒子が存在しないことから、精密電子工業等の分野にも応用可能であり、産業の発展に大きく寄与するものである。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社